

(10) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 79103485.3

(51) Int. Cl.³: **C 07 D 231/12**

(22) Anmeldetag: 17.09.79

C 07 D 231/16, C 07 D 261/08
 C 07 D 261/10, C 07 D 275/02
 A 01 N 43/56, A 01 N 43/80
 //C07C103/365

(30) Priorität: 28.09.78 DE 2842315

(72) Erfinder: Ditzgen, Klaus, Dr.
 Claudiusweg 7
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 30.04.80 Patentblatt 80/3

(72) Erfinder: Thomas, Rudolf, Dr.
 Wilkhausstrasse 128
 D-5600 Wuppertal 2(DE)

(60) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: BAYER Aktiengesellschaft
 Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
 Bayerwerk
 D-5600 Leverkusen 1(DE)

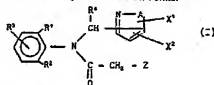
(72) Erfinder: Eus, Ludwig, Dr.
 Paul-Klein-Strasse 35
 D-5690 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Stetter, Jörg, Dr.
 Pahlkestrasse 3
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Robert Rudolf, Dr.
 Hahnenweg 8
 D-5000 Köln 80(DE)

(54) N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Herbizide sowie ihre Ausgangsprodukte und deren Herstellung.

(57) Die Erfindung betrifft neue N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide der Formel



Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano
 und gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebe-
 nenfalls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls
 substituiertes Phenylthio steht,
 Z für Halogen steht und der Azoly-Rest über ein Koh-
 lenstoffatom gebunden ist,
 sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe,
 mehrere Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwen-
 dung der neuen Stoffe als Herbizide.

In welcher

A für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung >NR steht, wobei

R für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,

R² für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht,

R³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht,

R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

X¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio
 Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano
 und gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebe-
 nenfalls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls
 substituiertes Phenylthio steht,

X² für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy Alkylthio

EP 0 010 166 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
DU/AB
Ib

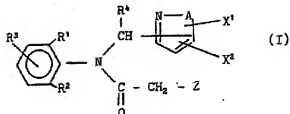
BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide, Verfahren zu
ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

- Es ist bereits bekannt geworden, daß man 2,6-Diethyl-N-methoxymethyl-chloracetanilid zur selektiven Unkraut-
5 bekämpfung verwenden kann (vgl. R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 5, Seite 225, Springer-Verlag (1977)). Diese Verbindung
10 ist jedoch nicht immer ausreichend wirksam und in ihrer Selektivität nicht immer ganz befriedigend.

Es wurden nun neue N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide der Formel



in welcher

- A für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung >NR steht, wobei
- R für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R' für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,
- R² für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht,
- R³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht,
- R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- X' für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano und gegebenenfalls substituiertes Phenyl-, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenylthio steht,
- X² für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano und gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

- 3 -

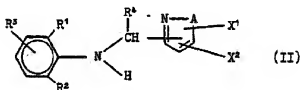
gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder
gegebenenfalls substituiertes Phenylthio
steht,

5 Z für Halogen steht und der Azolyl-Rest über
ein Kohlenstoffatom gebunden ist,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe
gefunden.

Weiterhin wurde gefunden, das man die N-(1,2-Azolyl)-
alkyl-halogenacetanilide der Formel (I) sowie deren
10 Säureadditions-Salze und Metallsalz-Komplexe erhält,
wenn man

a) N-(1,2-Azolyl)alkyl-aniliné der Formel



in welcher

15 A, R¹, R², R³, R⁴,
X¹ und X² die oben angegebene Bedeutung
haben,

mit Halogenessigsäurechloriden oder -bromiden bzw. -an-
hydriden der Formeln

20 Z - CH₂ - CO - Cl(Br) (IIIa)

bzw.



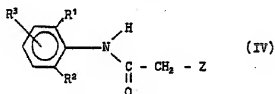
(IIIb)

in welchen

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

- 5 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder

b) Halogenacetanilide der Formel

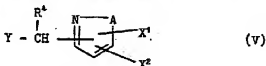


in welcher

10

R¹, R², R³ und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Azolyl-alkyl-Derivaten der Formel



in welcher

15

A, R¹, X¹ und X² die oben angegebene Bedeutung haben und

Y für Halogen, den Mesylat- oder
Tosylat-Rest steht,

- in Gegenwart eines Säurebinders und gegebenenfalls in
Gegenwart eines organischen Lösungsmittels umgesetzt,
5 und gegebenenfalls anschließend eine Säure oder ein Metall-
salz addiert.

- Die neuen N-(1,2-Azolyl)alkyl-halogenacetanilide der Formel
(I) sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Kom-
plexe weisen starke herbizide, insbesondere selektiv-
10 herbizide Eigenschaften auf.

- Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen N-(1,2-
Azolyl)alkyl-halogenacetanilide bei sehr guter Unkraut-
wirkung bessere Möglichkeiten zum Einsatz als selektive
Unkrautbekämpfungsmittel in wichtigen Kulturpflanzen als
15 die zuvor erwähnte, vorbekannte Verbindung, welche ein
gut wirksamer Stoff gleicher Wirkungsart ist. Die er-
findungsgemäßen Stoffe stellen somit eine wertvolle Be-
reicherung der herbiziden Mittel zur selektiven Unkraut-
bekämpfung dar.

- 20 Die erfindungsgemäßen N-(1,2-Azolyl)alkyl-halogenacetanilide
sind durch die Formel (I) allgemein definiert. In der
Formel (I) steht A vorzugsweise für Sauerstoff, Schwefel
oder die Gruppierung >NR, wobei R vorzugsweise für Wasser-
stoff und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4
25 Kohlenstoffatomen steht. R' steht vorzugsweise für Wasser-
stoff und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und Alkoxy
mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R² und R³ sind
gleich oder verschieden und stehen jeweils vorzugsweise für
Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl und
30 Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie für die

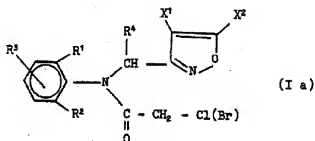
- 6 -

Halogene Fluor, Chlor und Brom. R^4 steht vorzugsweise für Wasserstoff und Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. X^1 und X^2 sind gleich oder verschieden und stehen vorzugsweise für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe, ferner vorzugsweise für die Halogene Fluor, Chlor und Brom, für Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 5 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor, Chlor und Brom genannt seien, für Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil und für Cyano. X^1 und X^2 stehen außerdem vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, wobei als Substituenten vorzugsweise Halogen und Alkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in Frage kommen. Z steht vorzugsweise für die Halogene Chlor, Brom und Jod.

Ganz besonders bevorzugt sind diejenigen N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide der Formel (I), in denen A für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung $>NR$ steht, wobei R für Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl steht; R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy stehen, R^2 und R^3 außerdem auch für Chlor oder Brom stehen; R^4 für Wasserstoff oder Methyl steht; X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Methylthio, Ethylthio, Isopropylthio, Methoxy-




carbonyl, Ethoxycarbonyl, Chlor, Brom, Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, Dimethylamino, Ethylmethylamino, Cyano oder gegebenenfalls durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenylthio stehen und 2 für Chlor oder Brom steht.

10 In einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) genannt:

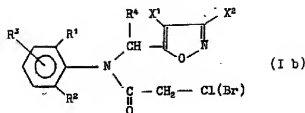


R^1	R^2	R^3	R^4	X^1	X^2
CH_3	CH_3	H	H	H	H
C_2H_5	CH_3	H	H	H	H
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	H
$C(CH_3)_3$	H	H	H	H	H
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	H
C_2H_5	CH_3	H	CH_3	H	H
C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	H
$C(CH_3)_3$	H	H	CH_3	H	H
CH_3	H	3- CH_3	H	H	H
CH_3	H	5- CH_3	H	H	H
CH_3	Cl	H	H	H	H
$C(CH_3)_3$	Cl	H	H	H	H
CH_3	CH_3	3- CH_3	H	H	H
OCH_3	CH_3	H	H	H	H
OCH_3	OCH_3	H	H	H	H
OCH_3	C_2H_5	H	H	H	H
CH_3	CH_3	H	H	H	CH_3
C_2H_5	CH_3	H	H	H	CH_3
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	CH_3
$C(CH_3)_3$	H	H	H	H	CH_3
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
C_2H_5	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	CH_3
$C(CH_3)_3$	H	H	CH_3	H	CH_3
CH_3	H	3- CH_3	H	H	CH_3
CH_3	H	5- CH_3	H	H	CH_3
CH_3	Cl	H	H	H	CH_3
$C(CH_3)_3$	Cl	H	H	H	CH_3
CH_3	CH_3	3- CH_3	H	H	CH_3
OCH_3	CH_3	H	H	H	CH_3
OCH_3	OCH_3	H	H	H	CH_3
OCH_3	C_2H_5	H	H	H	CH_3
CH_3	CH_3	H	H	H	C_2H_5
C_2H_5	CH_3	H	H	H	C_2H_5
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	C_2H_5

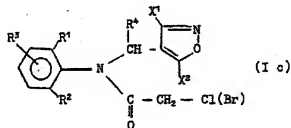
0010165

- 9 -					
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	Cl
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Br
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	Br
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Cl	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Br	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	C(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₃ H ₇

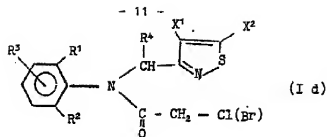
- 10 -



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	i-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	i-C ₃ H ₇
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃



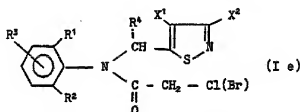
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃



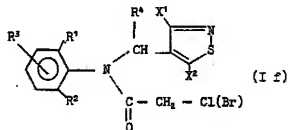
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	H
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	H
CH ₃	H	5-CH ₃	H	H	H
CH ₃	Cl	H	H	H	H
C(CH ₃) ₃	Cl	H	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Br
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Br	H
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	H
C(CH ₃) ₃	H	H	H	Br	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H

- 12 -


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	H	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CN	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CN	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CN	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₂ Br
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₂ Br
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₂ Br
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-CO-OCH ₃	⊙

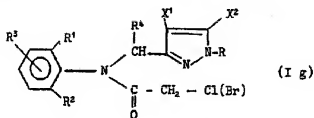


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃



- 13 -

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	

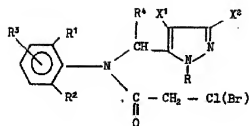


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	H	CH ₃
CH ₃	H	5-CH ₃	H	H	H	CH ₃
CH ₃	Cl	H	H	H	H	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃
C(CH ₃) ₃	Cl	H	H	H	H	CH ₃
OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	H	5-CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃

- 14 -

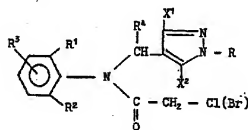
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₃ H ₇
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	C ₄ H ₉
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	Cl	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Br	H	CH ₃

- 15 -



(I h)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃



(I i)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃

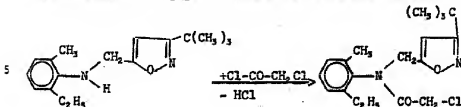
Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetaniliden der Formel (I), in denen A, R, R¹, R², R³, R⁴, X¹, X² und Z die Bedeutungen haben, die bereits vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, sowie Sulfonsäure, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Außerdem bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind Additionsprodukte aus Salzen von Metallen der II. bis IV. Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VII. Nebengruppe und denjenigen N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetaniliden der Formel (I), in denen A, R, R¹, R², R³, R⁴, X¹, X² und Z die Bedeutungen haben, die bereits vorzugsweise für diese Reste genannt wurden. Hierbei sind Salze des Kupfers, Zinks, Mangans, Magnesiums, Zinns, Eisens und des Nickels besonders bevorzugt. Als Anionen dieser Salze kommen solche in Betracht, die sich von solchen Säuren ableiten, die zu physiologisch verträglichen Additionsprodukten führen.

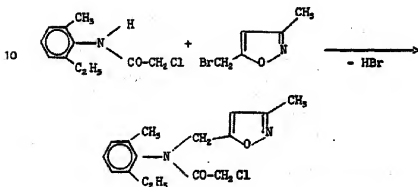
Besonders bevorzugte derartige Säuren sind in diesem Zusammenhang die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

- 17 -

Verwendet man 2-Ethyl-6-methyl-N-(3'-tert.-butyl-isoxazol-5'-yl-methyl)-anilin und Chloracetylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante a):

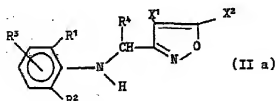


Verwendet man 2-Ethyl-6-methyl-chloracetanilid und 5-Brom-methyl-3-methyl-isoxazol als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante b):






Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten N-Azolylalkyl-aniline sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen A, R¹, R², R³, R⁴, X¹ und X² vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

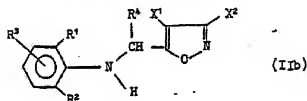
Beispiele für Verbindungen der Formel (II) seien im
 einzelnen die folgenden Verbindungen genannt:



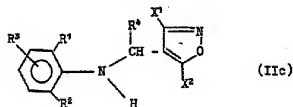
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H
C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	H
CH ₃	H	5-CH ₃	H	H	H
CH ₃	Cl	H	H	H	H
C(CH ₃) ₃	Cl	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	H	H	H
OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	H
OCH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	H	5-CH ₃	H	H	CH ₃
CH ₃	Cl	H	H	H	CH ₃
C(CH ₃) ₃	Cl	H	H	H	CH ₃

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	3-CH ₃	H	H	CH ₃
OCH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
OCH ₃	OCH ₃	H	H	H	CH ₃
OCH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	Cl
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Br
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	Br
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Cl	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H
CH ₃	CH ₃	H	H	H	
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Br	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃

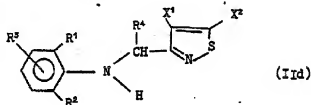
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	C(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₂ H ₅




R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	1-C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	1-C ₂ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	C(CH ₃) ₃

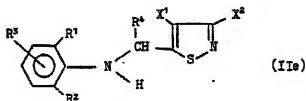


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃



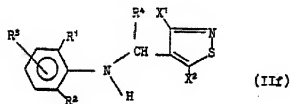
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	H
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	H
CH ₃	H	3-CH ₃	H	H	H
CH ₃	H	5-CH ₃	H	H	H
CH ₃	Cl	H	H	H	H
C(CH ₃) ₃	Cl	H	H	H	H
OCH ₃	CH ₃	H	H	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Br
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Br	H
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	H
C(CH ₃) ₂	H	H	H	Br	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H
C(CH ₃) ₂	H	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CN	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CN	H
CH ₃	CH ₃	H	H	CN	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₂ Br
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₂ Br
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₂ Br
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-CO-OCH ₃	

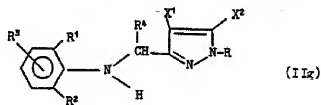


- 23 -

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	Br	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃

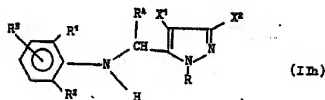


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	H	H	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	

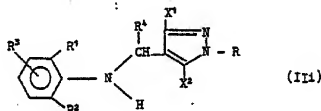


R^1	R^2	R^3	R^4	X^1	X^2	R
CH_3	CH_3	H	H	H	H	CH_3
C_2H_5	CH_3	H	H	H	H	CH_3
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	H	CH_3
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3
C_2H_5	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3
C_2H_5	C_2H_5	H	CH_3	H	H	CH_3
CH_3	H	3- CH_3	H	H	H	CH_3
CH_3	H	5- CH_3	H	H	H	CH_3
CH_3	Cl	H	H	H	H	CH_3
OCH_3	CH_3	H	H	H	H	CH_3
$C(CH_3)_3$	Cl	H	H	H	H	CH_3
OCH_3	OCH_3	H	H	H	H	CH_3
CH_3	CH_3	H	H	H	CH_3	CH_3
CH_3	C_2H_5	H	H	H	CH_3	CH_3
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	CH_3	CH_3
$C(CH_3)_3$	H	H	H	H	CH_3	CH_3
CH_3	H	3- CH_3	H	H	CH_3	CH_3
CH_3	H	5- CH_3	H	H	CH_3	CH_3
OCH_3	CH_3	H	H	H	CH_3	CH_3
CH_3	Cl	H	H	H	CH_3	CH_3
CH_3	C_2H_5	H	H	H	H	C_2H_5
CH_3	CH_3	H	H	H	H	C_2H_5
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	H	C_2H_5
CH_3	CH_3	H	H	H	H	C_2H_7
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	H	C_2H_7
CH_3	C_2H_5	H	H	H	H	C_2H_7
CH_3	CH_3	H	H	H	H	C_4H_9
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	H	C_4H_9
C_2H_5	CH_3	H	H	H	H	C_4H_9
C_4H_9	CH_3	H	H	H	CH_3	C_2H_5
CH_3	C_2H_5	H	H	H	CH_3	C_2H_5

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Cl	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	Cl	CH ₃
C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	Cl	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Br	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Br	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Br	H	CH ₃

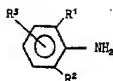


R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²	R
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	H	CH ₃

Die N-(1,2-Azobenzyl)alkyl-aniline der Formel (II) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie, wenn man Aniline der Formel



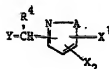
(VI)

in welcher

R^1 , R^2

und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

5 c) mit Azolylalkyl-Derivaten der Formel



(V)

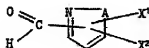
in welcher

A , R^4 , X^1 , X^2 und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

10 in Gegenwart eines Säurebinders und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

8) mit Azol-aldehyden der Formel



(VII)

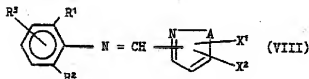
15

in welcher

A , X^1

und X^2 die oben angegebene Bedeutung haben.

in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls eine Katalysators umsetzt und die entstehenden Imine der Formel



5 in welcher

A, R¹, R², R³,

X¹ und X²

die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Verdünnungsmittels reduziert.

Bei dem Verfahren (8) entstehen ausschließlich solche Verbindungen der Formel (II), in denen R⁴ Wasserstoff bedeutet.

Die bei der Herstellung der N-(1,2-Azoly)alkyl-aniline der Formel (II) als Ausgangsstoffe benötigten Aniline der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie. Als Beispiele seien genannt:

Anilin; 2-Methylanilin; 2-Ethylanilin; 2-Isopropylanilin;
2-sek.-Butylanilin; 2-tert.-Butylanilin; 2,6-Dimethylanilin;
2,3-Dimethylanilin; 2,5-Dimethylanilin; 3,5-Dimethylanilin;
2,6-Diethylanilin; 2-Ethyl-6-methyl-anilin;
2,3,4-Trimethylanilin; 2,4,6-Trimethylanilin; 2,4,5-

- 29 -

Trimethylanilin; 2-Ethyl-4,6-dimethylanilin; 2,6-Diethyl-4-methylanilin; 2,6-Diisopropyl-4-methylanilin; 2,3,5-Trimethylanilin; 2,3,6-Trimethylanilin; 2-Methyl-6-chloranilin; 2-tert.-Butyl-6-chloranilin; 2-Methoxy-6-methylanilin; 2,6-Dimethoxyanilin; 2-Methoxy-6-ethylanilin; 2,6-Diethoxyanilin.

Die bei der Herstellung der N-(1,2-Azoly)alkyl-aniline der Formel (II) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Azol-aldehyde der Formel (VII) sind bekannt (vgl. z.B. Arch. Pharm. 264 (1926); J. Chem. Soc. 1957, 3314 und 1964, 3114) bzw. können nach den dort beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Bei der Herstellung der N-(1,3-Azoly)alkyl-aniline der Formel (II) nach dem Verfahren (d) können als Säurebinder alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden. Vorzugsweise in Betracht kommen Alkalicarbonate wie Kalium- oder Natriumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem Verfahren (d) alle üblichen inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen Dimethylformamid und Toluol.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem Verfahren (d) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 160°C.

Bei der Umsetzung nach dem Verfahren (d) setzt man die Aniline der Formel (VI) und die Azolyalkyl-Derivate der Formel (V) im allgemeinen in äquimolaren Mengen ein. Es

ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten, vorzugsweise das Anilin der Formel (VI), in einem Überschuß einzusetzen. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach üblichen Methoden.

- 5 Bei der Herstellung der N-(1,2-Azoly)alkylaniline der Formel (II) nach dem Verfahren (8) können in der ersten Stufe als inerte organische Lösungsmittel alle üblichen derartigen Solventien verwendet werden. Vorzugsweise in Betracht kommen aromatische Lösungsmittel,
10 wie Toluol.

- Als Katalysatoren können bei der Umsetzung (8) in der ersten Stufe alle für derartige Additionen üblichen Reaktionsbeschleuniger verwendet werden. Vorzugsweise in Frage kommen starke organische Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure.
15

In der zweiten Stufe des Verfahrens (8) können als Lösungsmittel alle inerten polaren organischen Solventien verwendet werden. Vorzugsweise in Betracht kommen Alkohole, wie Methanol.

- 20 Als Reduktionsmittel können bei der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens (8) vorzugsweise komplexe Hydride, wie zum Beispiel Natriumborhydrid, verwendet werden.

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung
25 des Verfahrens (8) sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. In der ersten Stufe arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 40°C und 140°C,

vorzugsweise zwischen 60°C und 120°C. In der zweiten Stufe arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -10°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C.

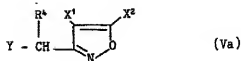
- 5 Bei der Durchführung des Verfahrens (8) setzt man die Aniline der Formel (VI) und die Azol-aldehyde der Formel (VII) im allgemeinen in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten, vorzugsweise das Anilin der Formel (VI), in einem Überschuß einzusetzen. Das in der zweiten Stufe benötigte Reduktionsmittel wird zweckmäßigerweise in einem Überschuß eingesetzt. - Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte jeweils nach üblichen Methoden.
- 10 Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Halogenessigsäurechloride und -bromide bzw. -anhydride sind durch die Formeln (IIIa) und (IIIb) allgemein definiert. In diesen Formeln steht Z vorzugsweise für Chlor, Brom und Jod.
- 20 Die Halogenessigsäurechloride und -bromide bzw. -anhydride der Formeln (IIIa) und (IIIb) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie. Als Beispiel seien genannt: Chloracetylchlorid, Bromacetylchlorid, Jodacetylchlorid und die entsprechenden Bromide sowie Anhydride.
- 25 Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenacetanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser For-


mel stehen R^1 , R^2 , R^3 und Z vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise für diese Reste genannt wurden.

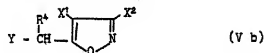
- 5 Die Halogenacetanilide der Formel (IV) sind allgemein bekannt bzw. können sie in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man entsprechende Aniline mit einem Halogenessigsäurechlorid oder -bromid bzw. -anhydrid der Formeln (IIIa) bzw. (IIIb) in Gegenwart
10 eines inerten organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Toluol oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, wie z.B. Kaliumcarbonat oder Triethylamin, bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C umsetzt (vergleiche auch die Herstellungsbeispiele). Als
15 Beispiele seien die Chlor- und Bromacetanilide der oben genannten Aniline der Formel (VI) genannt.

Die außerdem für das erfindungsgemäße Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Azolylalkyl-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel
20 stehen A , R^4 , X^1 und X^2 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) vorzugsweise genannt wurden. Y steht vorzugsweise für Chlor, Brom, den Mesylat- und Tosylat-Rest.

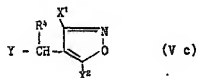
- 25 Die Azolyl-alkyl-Derivate der Formel (V) sind bekannt (vergleiche u.a. J.Chem.Soc. 1965, 7274 und 1978, 994; DE-OS 25 49 962 und C.A.50, 34021); bzw. können sie in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man z.B. die entsprechenden Methyl-Derivate nach üblichen
30 Methoden halogeniert. Als Beispiele für Verbindungen der Formel (V) seien im einzelnen die folgenden Verbindungen genannt:



R ⁴	X ¹	X ²	Y	R ⁴	X ¹	X ²	Y
H	H	H	Cl(Br)	H	H		Cl(Br)
H	H	CH ₃	Cl(Br)	H	Br	CH ₃	Cl(Br)
H	H	C ₂ H ₅	Cl(Br)	H	Br	H	Cl(Br)
H	H	Cl	Cl(Br)	H	CH ₃	CH ₃	Cl(Br)
H	H	Br	Cl(Br)	H	H	C(CH ₃) ₃	Cl(Br)
H	Cl	CH ₃	Cl(Br)	H	H	C ₃ H ₇	Cl(Br)
H	Cl	H	Cl(Br)				

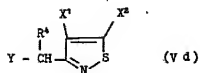


R ⁴	X ¹	X ²	Y	R ⁴	X ¹	X ²	Y
H	H	H	Cl(Br)	H	H	i-C ₃ H ₇	Cl(Br)
H	H	CH ₃	Cl(Br)	H	H	C(CH ₃) ₃	Cl(Br)

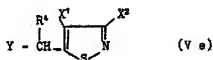


R ⁴	X ¹	X ²	Y
H	H	H	Cl(Br)
H	CH ₃	H	Cl(Br)
H	CH ₃	CH ₃	Cl(Br)

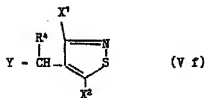
- 34 -



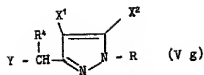
R ⁴	X ¹	X ²	Y	R ⁴	X ¹	X ²	Y
H	H	H	Cl (Br)	H	CN	H	Cl (Br)
H	H	CH ₃	Cl (Br)	H	H	CH ₂ Br	Cl (Br)
H	H	Cl	Cl (Br)	H	-CO OCH ₃		Cl (Br)
H	H	Br	Cl (Br)				
H	Br	H	Cl (Br)				
H	Cl	H	Cl (Br)				



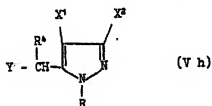
R ⁴	X ¹	X ²	Y
H	Br	CH ₃	Cl (Br)
H	H	CH ₃	Cl (Br)



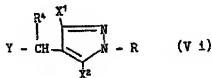
R ⁴	X ¹	X ²	Y
H	CH ₃	H	Cl (Br)
H	CH ₃	CH ₃	Cl (Br)
H	CH ₃		Cl (Br)



R	R ⁴	X ¹	X ²	Y
CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
C ₂ H ₅	H	H	H	Cl(Br)
C ₃ H ₇	H	H	H	Cl(Br)
C ₄ H ₉	H	H	H	Cl(Br)
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	Cl(Br)
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl(Br)
CH ₃	H	CH ₃	H	Cl(Br)
CH ₃	H	H	Cl	Cl(Br)
CH ₃	H	Cl	CH ₃	Cl(Br)
CH ₃	H	Cl	H	Cl(Br)
CH ₃	H	Br	H	Cl(Br)



R	R ⁴	X ¹	X ²	Y
CH ₃	H	H	CH ₃	Cl(Br)
CH ₃	H	H	H	Cl(Br)
CH ₃	H	Cl	CH ₃	Cl(Br)



R	R ¹	X ¹	X ²	Y
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl(Br)
CH ₃	H	H	H	Cl(Br)

- Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (a) vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Ketone, wie Diethylketon, insbesondere Aceton und Methyläthylketon; Nitrile, wie Propionitril, insbesondere Acetonitril; Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrol-
 5 ether, Benzol, Toluol oder Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloro-
 10 form oder Chlorbenzol; und Ester, wie Essigester.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann gegebenenfalls in Gegenwart von Säurebindern (Chlorwasserstoff-Akzeptoren) durchgeführt werden. Als solche können alle üblichen
 15 Säurebindemittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise organische Basen, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin, oder wie Pyridin ferner anorganische Basen, wie beispielsweise Alkalihydroxide und Alkalicarbonats.

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des
 20 erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol der Verbindung der Formel
 25 (II) 1 bis 1,5 Mol Halogenacetylierungsmittel und gegebenenfalls 1 bis 1,5 Mol Säurebinder ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt in üblicher Weise.

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahren (b) alle inerten, mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Diethylether; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Chlorbenzol; und Ester, wie Essigester.

Die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahren (b) wird in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt. Als solche können alle üblichen Säurebindemittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise anorganische Basen, wie beispielsweise Alkalihydroxide und Alkalicarbonate.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -70 und +100°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +80°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) setzt man vorzugsweise auf 1 Mol Halogenacetanilid der Formel (IV) 1 bis 1,5 Mol Azolyl-alkyl-Derivat der Formel (V) ein. Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt in üblicher Weise.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahren (b) in einem Zweiphasensystem, wie beispielsweise wässrige Natron- oder Kalilauge/Toluol oder Methylenchlorid, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1-1 Mol eines Phasen-Transfer-Katalysators, wie beispielsweise Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, beispielsweise seien Benzyl-dodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid (Zephriol) und Triethyl-benzyl-ammoniumchlorid genannt, durchgeführt (vergleiche auch die Herstellungsbeispiele).

Sowohl die nach dem Verfahren (a) als auch die nach dem Verfahren (b) herstellbaren erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I), können in Säureadditions-Salze bzw. Metallsalze-Komplexe überführt werden.

- 5 Zur Herstellung von physiologisch verträglichen Säureadditionssalzen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise folgende Säuren in Frage: Die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, 10 Schwefelsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäure und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, sowie 15 Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

- Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) 20 in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z.B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.

- 25 Zur Herstellung von Metallsalz-Komplexen der Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise Salze von Metallen der II. bis IV.-Haupt- und der I. und II. sowie IV. bis VIII. Nebengruppe in Frage, wobei Kupfer, Zink, Mangan, Magnesium, Zinn, Eisen und Nickel beispielhaft genannt seien.

Als Anionen der Salze kommen solche in Betracht, die sich vorzugsweise von folgenden Säuren ableiten: Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

5

Die Metallsalzkomplexe der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Verfahren erhalten werden, so z.B. durch Lösen des Metallsalzes in Alkohol, z.B. Ethanol, und Hinzufügen zur Verbindung der Formel (I). Man kann Metallsalzkomplexe in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isolieren und gegebenenfalls durch Umkristallisieren reinigen.

10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defolianten, Desiccants, Krautabtötmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

20

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

25

Dicotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Curburbita.

- 5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monocharia, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Spenoclea, 10 Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

- 15 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. 20 Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeigen insbesondere neben einer guten Wirkung gegen grasartige Unkräuter auch eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern. Ein selektiver Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist möglich, vorzugsweise in Mais, Erdnüssen, 30 Rüben, Sojabohnen, Baumwolle, Reis und andere Getreidearten.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsionskonzentrate,
- 5 Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinverkapselungen in polymeren Stoffen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,
- 10 also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als
- 15 flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol
- 20 oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.
- 25 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe
- 30 für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-

- organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.
- 15 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azol-Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten 25 Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist. Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden,

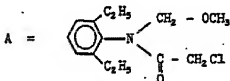
Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Anwendung wird vorzugsweise vor dem Auflaufen der Pflanzen, also im pre-emergence-Verfahren, vorgenommen. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

- Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandsmengen zwischen 0,1 und 10 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 kg/ha.

In dem nachfolgenden Beispiel wird die nachstehend angegebene Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



25. (2,6-Diethyl)-N-methoxymethyl-chloracetanilid).

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

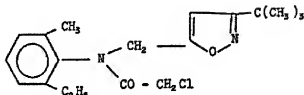
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglycoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die
- 15 Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

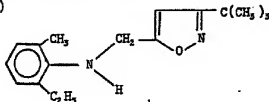
- 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
- 20 100 % = totale Vernichtung

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate werden ermittelt.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe (5) und (2) zeigen in diesem Test eine bessere selektive Wirksamkeit als die aus dem Stand der Technik bekannte Substanz (A).

HerstellungsbeispieleBeispiel 1(Verfahren a)

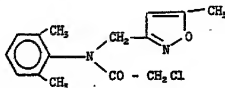
- 5 13,6g (0,05 Mol) 2-Ethyl-6-methyl-N-(3'-tert.-butyl-isoxazol-5'-yl-methyl)-anilin und 5,2g (0,071 Mol) Pyridin werden in 50 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren und Kühlung bei 0 - 5 °C mit 6,2g (0,055 Mol) Chloracetylchlorid versetzt. Man läßt zwei Stunden bei Raumtemperatur
- 10 nachrühren und trennt den gebildeten Niederschlag ab. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält 8,1g (49 % der Theorie) 2-
- 15 Ethyl-6-methyl-N-(3'-tert.-butyl-isoxazol-5'-yl-methyl)-chloracetanilid vom Schmelzpunkt 78 - 79°C.

Herstellung des Ausgangsproduktes(II - 1)(Verfahren α)

- 20 65,1g (0,48 Mol) 2-Ethyl-6-methylanilin, 33g (0,19 Mol) 5-Chlormethyl-3-tert.-butyl-isoxazol und 26,2g (0,19 Mol) gepulvertes Kaliumcarbonat werden in 48 ml Dimethylformamid 5 Stunden unter Rühren auf 100°C erhitzt. Danach

- 46 -

- wird die Reaktionsmischung auf 150ml Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird im
- 5 Vakuum destilliert. Man erhält 35,2g (68 % der Theorie) 2-Ethyl-6-methyl-N-(3'-tert.-butyl-isoxazol-5'-yl-methyl)-anilin vom Siedepunkt 140-141°C/0,1 mm mit einer 95%-igen Reinheit (Gaschromatographisch bestimmt) und einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,5277$.

10 Beispiel 2

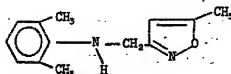
(Verfahren a)

- 648g (0,03 Mol) 2,6-Dimethyl-N-(5'-methyl-isoxazol-3'-yl-methyl)-anilin und 2,4g (0,033 Mol) Pyridin werden in 100ml
- 15 Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt und unter Rühren tropfenweise mit 3,8g (0,033 Mol) Chloroacetylchlorid versetzt. Nach 15 Minuten wird die Reaktionsmischung im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Der entstehende kristalline Niederschlag wird abgesaugt und ge-
- 20 trocknet. Man erhält 8,2g (93% der Theorie) 2,6-Dimethyl-N-(5'-methyl-isoxazol-3'-yl-methyl)-chloroacetanilid vom Schmelzpunkt 73-76°C.

Herstellung des Ausgangsproduktes

(II-2)

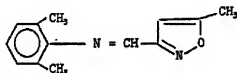
25



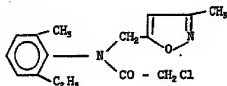
(Verfahren a)

- 13,7g (0,064 Mol) 1-(5'-Methyl-isoxazol-3'-yl-methylenimino)-2,6-dimethylbenzol in 150 ml Methanol werden portionsweise mit 6g (0,16 Mol) Natriumborhydrid versetzt bis
 5 dünn-schichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr zu finden ist. Anschließend wird das Methanol abgezogen, der Rückstand zwischen Wasser und Methylenchlorid verteilt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Man erhält 11,6g (84 %
 10 der Theorie) 2,6-Dimethyl-N-(5'-methyl-isoxazol-3'-yl-methyl)-anilin vom Schmelzpunkt 49-51°C.

(VIII-1)



- 10,9g (0,09 Mol) 2,6-Dimethylanilin und 10,6 g (0,09 Mol)
 15 5-Methyl-isoxazol-3-carboxaldehyd werden nach Zusatz von 0,1g p-Toluolsulfonsäure in 100 ml Toluol 2 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingengt und der Rückstand destilliert. Man erhält 15,1g (78 % der Theorie) 1-(5'-Methyl-isoxazol-3'-yl-methylenimino)-2,6-dimethylbenzol vom Siedepunkt 118-125°C/
 20 0,4 mm.

Beispiel 3

(Verfahren b)

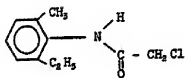
- 25 2,4g (0,011 Mol) 2-Ethyl-6-methyl-chloroacetanilid werden in einem Zweiphasengemisch aus 20 ml Toluol und 10 ml

- 48 -

- 50%-iger Natronlauge nach Zugabe von 0,1g Triethyl-benzyl-ammoniumchlorid gelöst und unter heftigem Rühren tropfenweise mit 2 g (0,011 Mol) 5-Brommethyl-3-methyl-isoxazol versetzt. Man läßt 3 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren.
- 5 Anschließend wird die Toluolphase abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 1,9g (56 % der Theorie) 2-Ethyl-6-methyl-N(3'-methyl-isoxazol-5'-yl-methyl)-chloracetanilid vom Schmelzpunkt 78-79°C.
- 10

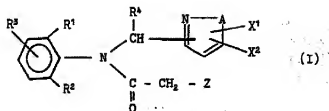
Herstellung des Ausgangsproduktes










(IV-1)










- 135,2g (1 Mol) 2-Ethyl-6-methyl-anilin in 1000 ml Toluol werden mit 152g (1,1 Mol) Kaliumcarbonat versetzt. Dazu werden unter Rühren 113g (1 Mol) Chloressigsäurechlorid getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion läßt man 2 Stunden unter Rückfluß nachrühren. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 500 ml eingeeengt. Die dabei entstehenden Kristalle werden abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Man erhält 189,6g (98 % der Theorie) 2-Ethyl-6-methyl-chloracetanilid in Form weißer Kristalle vom Schmelzpunkt 120°C.
- 15
- 20

- In entsprechender Weise werden diejenigen Verbindungen erhalten, die in der Tabelle 1 formelmäßig aufgeführt sind.
- 25

Tabelle 1

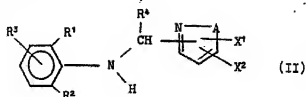
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Z		Schmelz- punkt(°C)
4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl		50
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl		55-56
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl		104
7	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl		viskoses Öel
8	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl		56-59
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl		viskoses Öel
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl		100-101
11	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl		81-83

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Z		Schmelz- punkt (°C)
12	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl		94-96
13	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl		116-118
14	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl		104-106
15	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	Cl		66-68
16	CH ₃	H	3-CH ₃	H	Cl		82-84
17	C(CH ₃) ₃	H	H	H	Cl		70








Nach einem oder mehreren der in der Anmeldung beschriebenen Verfahren und entsprechend den Beispielen 1 und 2 werden die in der nachstehenden Tabelle 2 formelmäßig aufgeführten Ausgangsprodukte der Formel (II) erhalten.

Tabelle 2

- 51 -

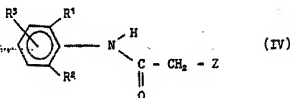


Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		Physikalische Konstante
(II-4)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H		Kp: 140-142°C/ 0,05mm
(II-5)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		Kp: 140°C/ 0,05mm n _D ²⁰ = 1,5800
(II-6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		Kp: 123-30°C/ 0,05mm n _D ²⁰ = 1,5442
(II-7)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H		zähes Öl
(II-8)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H		Kp. 118-20°C/ 0,1 mm
(II-9)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		Kp. 120-125°C/ 0,1 mm
(II-10)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H		Kp. 125-29°C/ 0,1 mm
(II-11)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H		Kp. 130-50°C/ 0,1 mm

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		Physikalische Konstante
(II-12)	CH ₃	CH ₃	H	H		Fp: 73-76°C
(II-13)	CH ₃	CH ₃	H	H		Fp: 78-81°C
(II-14)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H		Kp: 156-157°C/ 0,2 mm
(II-15)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H		Kp: 120°C/ 0,1 mm
(II-16)	CH ₃	H	3-CH ₃	H		Kp: 160°C/ 0,2 mm
(II-17)	C(CH ₃) ₃	H	H	H		Kp: 152-156°C/ 0,2 mm

Nach bekannten Verfahren und entsprechend Beispiel 3 werden die in der nachstehenden Tabelle 3 formelmäßig aufgeführten Ausgangsprodukte der Formel (IV) erhalten.

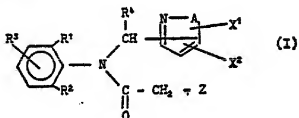
T a b e l l e 3



Bsp.Nr.	R ¹	R ²	R ³	Z	Schmelzpunkt(°C)
(IV-2)	CH ₃	CH ₃	H	Cl	148
(IV-3)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Cl	133
(IV-4)	1-C ₃ H ₇	H	H	Cl	79
(IV-5)	tert.-C ₄ H ₉	H	H	Cl	96
(IV-6)	C ₂ H ₅	H	H	Cl	103
(IV-7)	CH ₃	H	H	Cl	109
(IV-8)	CH ₃	H	3-CH ₃	Cl	135
(IV-9)	CH ₃	H	5-CH ₃	Cl	154
(IV-10)	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	Cl	177
(IV-11)	C ₂ H ₅	CH ₃	4-CH ₃	Cl	134
(IV-12)	sek.-C ₄ H ₉	H	H	Cl	0el
(IV-13)	H	H	H	Cl	132

Patentansprüche

- 1) N-(1,2-Azoly)alkyl-halogenacetanilide der Formel



5 in welcher

- A für Sauerstoff, Schwefel oder die
Gruppierung >NR steht, wobei
- R für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- 10 R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy
steht,
- R² für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder
Halogen steht,
- R³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder
Halogen steht,
- 15 R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- X¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy,
Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxy-
carbonyl, Dialkylamino, Cyano und ge-

- 55 -

gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls
substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls substi-
tuiertes Phenylthio steht,

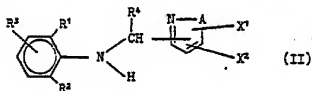
5 X^2 für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio,
Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano
und gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenen-
falls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls
substituiertes Phenylthio steht,

10 2 für Halogen steht und der Azolyl-Rest über ein
Kohlenstoffatom gebunden ist,

sowie deren Säureadditions-Salze und Metallsalz-Kom-
plexe.

15 2. Verfahren zur Herstellung von N-(1,2-Azolyl)alkyl-halo-
genacetaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 so-
wie deren Säureadditions-Salzen und Metallsalz-
Komplexen, dadurch gekennzeichnet, daß man

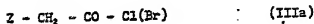
a) N-(1,2-Azolyl)alkyl-aniline der Formel



in welcher

20 $A, R^1, R^2, R^3, X^1,$
 X^2 die oben angegebene Bedeutung
haben,

mit Halogenessigsäurechloriden oder -bromiden bzw. -anhydriden der Formeln



bzw.

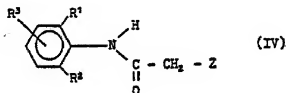


in welchen

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
10 in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt, oder

b) Halogenacetanilide der Formel

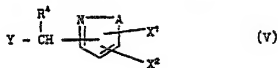


in welcher

R¹, R², R³

und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Azolyl-alkyl-Derivaten der Formel



in welcher

A, R¹,
X¹ und X² die oben angegebene Bedeutung haben
und

5 Y für Halogen, den Mesylat- oder
Tosylat-Rest steht,

in Gegenwart eines Säurebinders und gegebenenfalls in
Gegenwart eines organischen Lösungsmittels umgesetzt
und gegebenenfalls anschließend eine Säure oder ein Metall-
10 salz addiert.

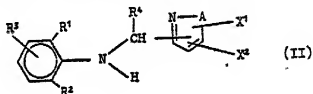
3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt
an mindestens einem N-(1,2-Azolyl)alkyl-halogenacet-
anilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. einem
Säureadditionssalz oder Metallsalz-Komplex eines N-
15 (1,2-Azolyl)alkyl-halogenacetanilids der Formel (I)
gemäß Anspruch 1.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man N-(1,2-Azolyl)alkyl-halogenacet-
anilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. Säure-
20 additions-Salze oder Metallsalz-Komplexe von N-(1,2-
Azolyl)alkyl-halogenacetaniliden der Formel (I) gemäß
Anspruch 1 auf Unkräutern und/oder deren Lebensraum
einwirken läßt.

5. Verwendung von N-(1,2-Azolyl)alkyl-halogenacetaniliden
25 der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von Säureaddi-
tions-Salzen oder Metallsalz-Komplexen von N-(1,2-
Azolyl)alkyl-halogenacetaniliden der Formel (I) gemäß
Anspruch 1 zur Bekämpfung von Unkräutern.

6. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man N-(1,2-Azölyl)alkyl-halogenacetanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. Säureadditions-Salze oder Metallsalz-Komplexe von N-(1,2-Azölyl)alkyl-halogenacetaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

7. N-(1,2-Azölyl)alkyl-aniliné der Formel



in welcher

- A für Sauerstoff, Schwefel oder die Gruppierung >NR steht, wobei
- R für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy steht,
- R² für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht,
- R³ für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen steht,
- R⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
- X¹ für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano und ge-

- 59 -

gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenylthio steht, und

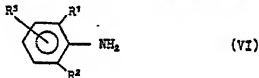
X^2 für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Alkylthio,

5 Halogenalkyl, Alkoxy-carbonyl, Dialkylamino, Cyano

und gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenylthio steht,

und der Azolyl-Rest jeweils über ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

8. Verfahren zur Herstellung von N-(1,2-Azolyl)alkyl-anilinen der Formel (II) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Aniline der Formel

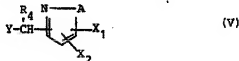


15 in welcher

R^1 , R^2

und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Azolylalkyl-Derivaten der Formel



20 in welcher

Le A 19 121

- 60 -

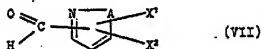
A, R¹, X¹ und X² die oben angegebene Bedeutung haben
und

Y für Halogen, den Mesylat- oder Tosylat-Rest
steht,

5 in Gegenwart eines Säurebinders und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

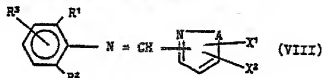
oder

8) mit Azol-aldehyden der Formel



10 in welcher

A, X¹
und X² die oben angegebene Bedeutung haben,
in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels
und gegebenenfalls eines Katalysators umgesetzt und
15 die entstehenden Imine der Formel

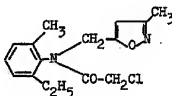


in welcher

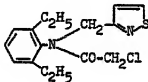
A, R¹, R², R³,
X¹ und X² die oben angegebene Bedeutung
20 haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Verdünnungsmittels reduziert.

- 9) 2-Ethyl-6-methyl-N-(3'-methyl-isoxazol-5'-yl-methyl)-chloracetanilid der Formel



- 10) 2,6-Diethyl-N-(thiazol-3-yl-methyl)-chloracetanilid der Formel





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung 0010166

EP 79 10 3485

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 9)
Kategorie	Kurzzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
P	DE - A - 2 742 583 (BAYER) * Patentansprüche, Seiten 25, 26, 27 *		C 07 D 231/12 231/16 261/08 261/10 275/02 A 01 N 43/56 43/80 C 07 C 103/365
	--		
P	DE - A - 2 704 281 (BAYER) * Patentansprüche, Seiten 24, 25, 26 *		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 9)
			C 07 D 231/12 231/16 261/08 275/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument Z: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>10</p> <p>Recherchenentwerfer</p> <p>Den Haag</p> </div> <div> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <p>Abschlußdatum der Recherche</p> <p>09-11-1979</p> </div> <div> <p>Prüfer</p> <p>CREMERS</p> </div> </div>			